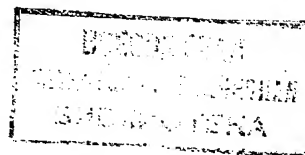




ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



1

(21) 4199674/21

(22) 25.02.87

(46) 30.09.91. Бюл. № 36

(71) Филиал Института энергетических проблем химической физики АН СССР

(72) А.Ф.Додонов, И.В.Чернушевич, Т.Ф.Додонова, В.В.Разников и В.Л.Тальрозе

(53) 621.384.8(088.8)

(56) Масс-спектрометрия и химическая кинетика. / Под ред. В.Л.Тальрозе. М.: Наука, 1985, с. 201-208.

Приборы для научных исследований, 1986, № 4, с. 65-75.

(54) СПОСОБ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПО ВРЕМЕНИ ПРОЛЕТА НЕПРЕРЫВНОГО ПУЧКА ИОНОВ

(57) Изобретение относится к масс-спектрометрическим методом определения качественного и количественного состава газовых смесей, содержащих нейтральную и заря-

2

женную компоненты, и может быть применено в аналитических целях при исследовании пламени, в плазмохимии, в кинетических исследованиях и для мониторинга окружающей среды. Целью изобретения является повышение чувствительности и разрешающей способности. Изобретение расширяет возможности использования способа для идентификации и исследования биологически активных, термических веществ: полипептидов, антибиотиков, витаминов, так как диапазон масс регистрируемых ионов практически неограничен. Кроме того, способ может найти широкое применение при исследовании нейтральной и заряженной компонент плазмы в различных плазмохимических устройствах, при исследовании свойств кластеров и механизмов их образования, а также при исследовании состава атмосферных ионов.

Изобретение относится к масс-спектрометрическим методам определения качественного и количественного состава газовых смесей, содержащих нейтральную и заряженную компоненты, и может быть применено в аналитических целях при исследовании пламени, в плазмохимии, в кинетических исследованиях и для мониторинга окружающей среды.

Целью изобретения является повышение чувствительности и разрешающей способности.

На фиг.1 схематично представлено устройство для осуществления предлагаемого способа, общий вид; на фиг.2 - разрез А-А на фиг.1; на фиг.3 - временная зависимость

напряжений, подаваемых на электроды; на фиг.4 - масс-спектр кластерных ионов воды, зарегистрированных в режимах ионизации при атмосферном давлении; на фиг.5 - масс-спектр антибиотика грамицидина, зарегистрированный при использовании внешнего ионного источника с экстракцией ионов из раствора при атмосферном давлении (ЭРИАД); на фиг.6 - масс-спектр инсулина, полученный также с использованием метода ЭРИАД.

Устройство для реализации предлагаемого способа содержит корпус 1, приемник 2 ионов, двухсекционный отражатель 3 ионов, отклоняющие ионы пластины 4, пространство 5 дрейфа и электронную пушку 6.

Кроме того, устройство оснащено выталкивающим ионы электродом 7, сеткой 8, ограничивающей область импульсной подачи ионов, компенсирующей сеткой 9 и выходной сеткой 10. Электрод 7 и сетки 8-10 расположены параллельно одна другой и перпендикулярны продольной оси пространства 5 дрейфа, а плоскости выталкивающего ионы электрода 7 и сетки 8 расположены в плоскостях пластин 11 и 12 модулятора пучка ионов и соединены попарно электрически. За электродом 7 и сеткой 8 (по ходу пучка ионов) установлен коллектор 13 ионов.

Способ осуществляют следующим образом.

В начальный момент времени потенциалы на электроде 7, сетке 8 и пластинах 11 и 12 поддерживают одинаковыми. Ионы от внешнего источника (не показан), например ионного источника с ионизацией при атмосферном давлении, подают через зазор между пластинами 11 и 12 в пространство между электродом 7 и сеткой 8 к коллектору 13 ионов. По величине тока ионов на коллектор 13 производится выбор оптимальных потенциалов, подаваемых на элементы ионной оптики внешнего источника ионов. Затем на сетку 8 и пластину 11 подают постоянный потенциал, равный ускоряющему ионы напряжению. Выходная сетка 10 устройства импульсной подачи находится под нулевым потенциалом, равным потенциалу корпуса устройства. Временная зависимость разности потенциалов, подаваемых на электрод 7, сетку 9 и пластину 12 дана на фиг.3 (индекс у потенциала равен номеру соответствующего электрода).

В нулевой момент времени на электрод 7, сетку 9 и пластину 12 подают соответственно выталкивающий и запирающий ионы импульсы. Амплитуды вытягивающих и выталкивающих импульсов подобраны такими, чтобы в пространство между выталкивающим электродом 7 и выходной сеткой 10 во время выталкивания ионов было бы однородное поле, что исключает дефокусировку ионного пучка сетками 8 и 9, тем самым повышая чувствительность устройства. Величину запирающего ионы импульса $\Delta U_3 = U_{12} - U_{11}$ (фиг.3) задают соотношением

$$\Delta U_3 \geq 2,5 \cdot 10^{19} W h^2 / l^2, \quad (1)$$

где h, l — соответственно зазор между пластинами 11 и 12 и их длина;

W [джоуль] — кинетическая энергия ионов на входе в зазор между пластинами 11 и 12.

Ионы, находящиеся в момент выталкивания в зазоре между выталкивающим электродом 7 и сеткой 8 и частично в зазоре между пластинами 11 и 12, выталкиваются однородным полем в пространство 5 дрейфа, где разделение ионов по массам осуществляют во времени пролета. После прекращения действия выталкивающих, вытягивающих и запирающих импульсов ионы от внешнего источника начинают поступать в область между электродом 7 и сеткой 8. Это происходит одновременно с разделением ионов по массам в пространстве 5 дрейфа, а энергию ионов подбирают такой, чтобы за время пролета ионами самой тяжелой массы пространства 5 дрейфа эти ионы как раз успели бы заполнить область между выталкивающим электродом 7 и сеткой 8, т.е. эта энергия определяется соотношением

$$W = W_{\text{уск}} (l_1 / L)^2, \quad (2)$$

где W — энергия ионов в области между электродом 7 и сеткой 8 в момент ее заполнения ионами;

$W_{\text{уск}}$ — энергия ионов в пространстве 5 дрейфа;

l_1 — суммарная длина области между электродом 7 и сеткой 8 и пластин 11 и 12;

L — длина пути дрейфа ионов.

Для того, чтобы исключить попадание ионов в пространство 5 дрейфа, за время их время пролетного накопления в области между электродом 7 и сеткой 8, на компенсирующий электрод, выполненный в виде сетки 9 из параллельных проволок радиусом r и с шагом a , должна подаваться разность потенциалов $\Delta U_1 = U_9 - U_8$ в соответствии с соотношением

$$\Delta U_1 \geq 10^{18} W_{\text{уск}} \frac{a}{d} \ln \frac{a}{2\pi r}, \quad (3)$$

где d — расстояние между сетками 9 и 10.

После накопления ионов в области между электродом 7 и сеткой 8 ионы снова попадают в пространство 5 дрейфа.

Пример 1. В качестве источника непрерывного пучка ионов, подаваемых на вход модулятора, использовали ионный источник с коронным разрядом при атмосферном давлении в воздухе лабораторного помещения. Поток газа через отверстие в ионном источнике диаметром 0,1-0,3 мм ионы подавали в промежуточную ступень форвакуумной откачки, поддерживаемую при давлении 1-10 торр, откуда затем через отверстие диаметром 0,1-0,2 мм ионы подавали в модулятор пучка ионов. Параметры пучка ионов: энергия 20-30 эВ; разброс ионов по энергиям - 1-2 эВ; ионный ток 10^{-11} - 10^{-10} А. При дальнейшем понижении

энергии ионов в пучке величина тока ионов резко падала, поэтому в дальнейшем энергию ионов на входе в модулятор выбирали равной 20 эВ. Это приводило к некоторому понижению чувствительности по сравнению с оптимальным случаем.

На фиг. 4 дан пример масс-спектра кластерных ионов воды, зарегистрированных при ускоряющем напряжении 2 кВ, полной длине прибора 1 м (длина дрейфа 2 м), длине зоны импульсного выталкивания 0,05 м, частоте повторения масс-спектров 10 кГц. При этом диапазон массовых чисел равен 1, ..., 1000, а длительность пика по основанию для пиков с $m/I = 19, 33, 55, 73$ составляет 25–30 нс, что соответствует разрешению, превышающему 1000 на полувысоте пика. При этом выигрыш в чувствительности по сравнению с прототипом составляет ~ 1000 .

Пример 2: В качестве источника непрерывного пучка ионов, подаваемых на вход модулятора, использовали ионный источник с электрораспылением жидкости в атмосфере. Аналогично примеру 1 осуществляли подачу ионов с атмосферного давления в вакуум. При этом параметры пучка ионов составляли: ионный ток — 10^{-12} А; энергия ионов — 20–30 эВ; разброс ионов по энергиям — 1–2 эВ (при дальнейшем понижении энергии ионов ионный ток также резко падал).

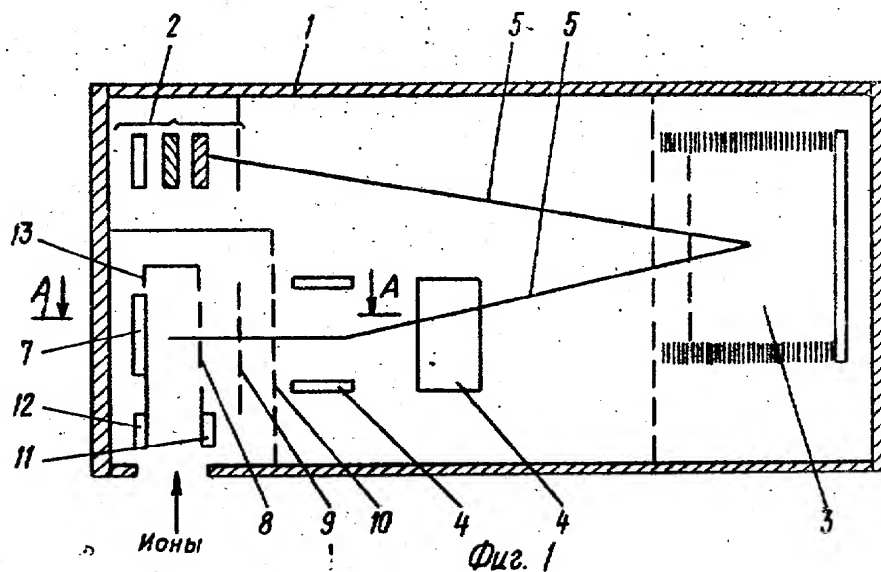
На фиг. 5 и 6 приведены соответственно масс-спектры грамицидина и инсулина, зарегистрированные с помощью измерительно-вычислительного комплекса ИВК АП-02, дополненного модуля строб-генератора и аналогового запоминающего устройства. Масс-спектр в обоих случаях представляет

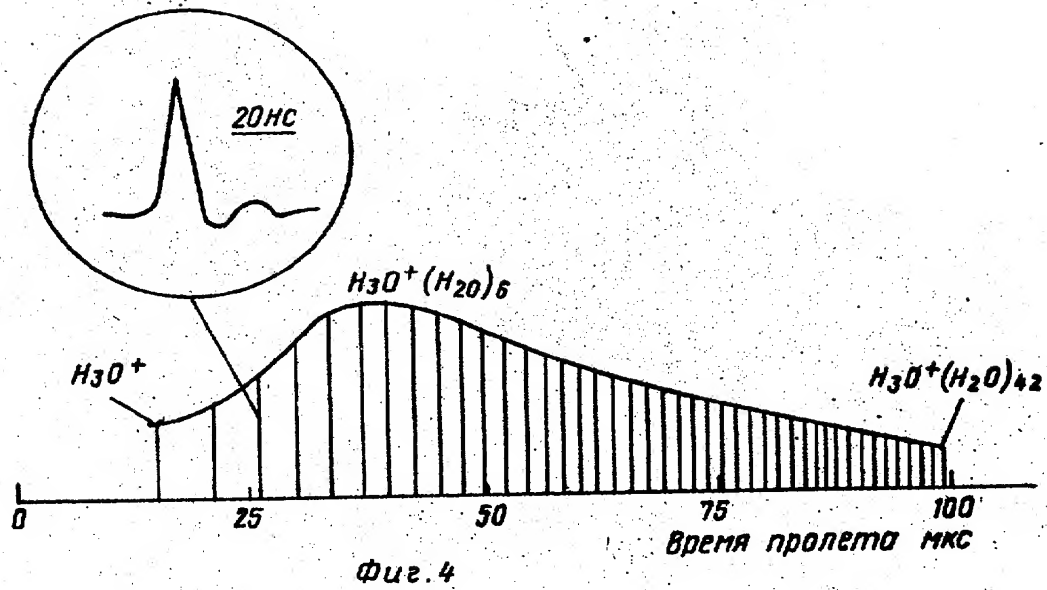
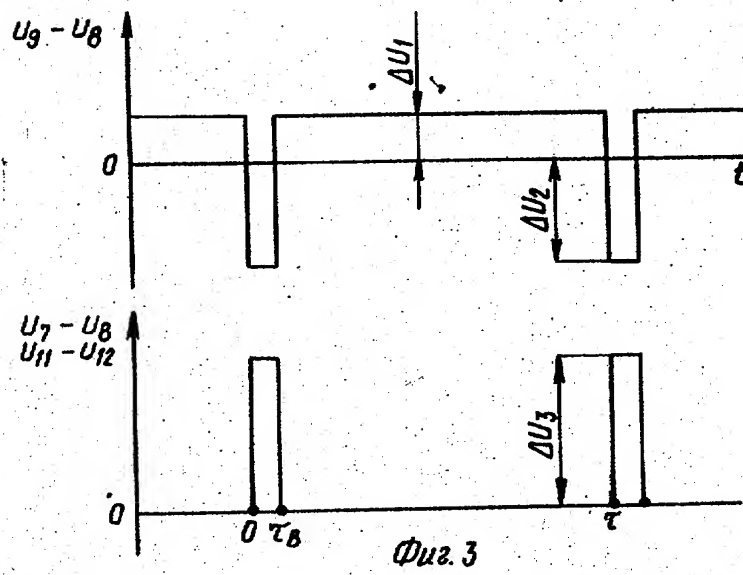
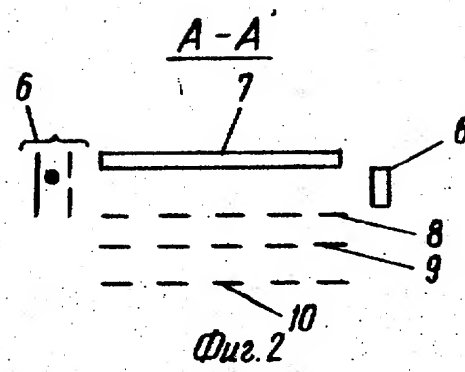
собой набор многоразрядных молекулярных ионов соответствующих веществ, причем для инсулина ионы m/I 1926 и 2889 зарегистрированы впервые, что обусловлено обеспечением широкого диапазона масс времяпролетного масс-спектрометра.

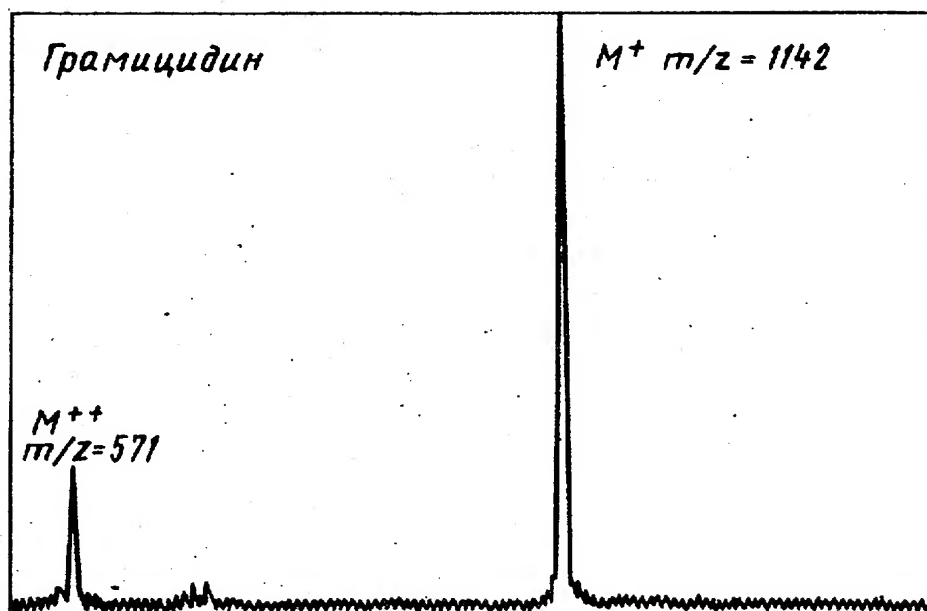
Особенности способа расширяют возможности его использования для идентификации и исследования биологически активных, термически нестойких веществ: полипептидов, антибиотиков, витаминов, так как диапазон масс регистрируемых ионов практически неограничен. Кроме того, способ может найти широкое применение при исследовании нейтральной и заряженной компонент плазмы в различных плазмохимических устройствах, при исследовании свойств кластеров и механизмов их образования, а также при исследовании состава атмосферных ионов.

Формула изобретения

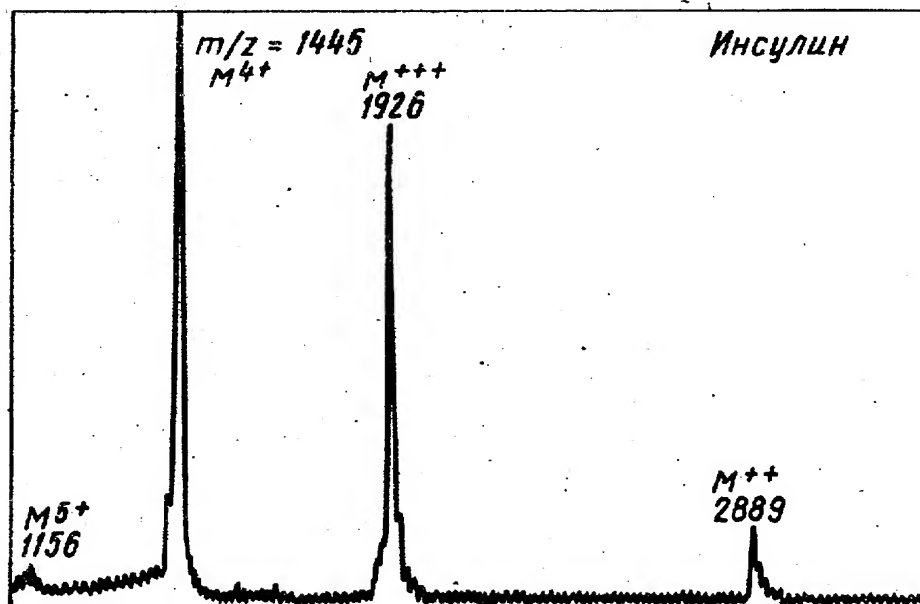
Способ масс-спектрометрического анализа по времени пролета непрерывного пучка ионов, включающий периодическую импульсную подачу ионов в пространстве дрейфа с помощью модулятора пучка ионов и регистрацию пакета ионов разных масс, отличающийся тем, что, с целью повышения чувствительности и разрешающей способности, ионы вводят в модулятор в направлении, перпендикулярном оси пространства дрейфа, причем время ввода не меньше, чем время, необходимое для пролета всего модулятора наиболее тяжелыми ионами, присутствующими в исследуемом пучке, а выталкивание ионов в пространстве дрейфа осуществляют одним из электродов модулятора.







Фиг. 5



Фиг. 6

Редактор А.Лежнина

Составитель В.Кашеев
Техред М.Моргентал

Корректор С.Черни

Заказ 3314

Тираж

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул.Гагарина, 101